

Claim

1. A aqueous ink composition for inkjet recording characterized by containing ultrafine-grain emulsion with an average particle diameter of 50 to 300 angstrom..

Page 3, upper left column, line 8 to page 4, lower right column of the description

[EXAMPLE]

The present invention is described in detail in the following embodiments, but it is to be understood that the invention is not intended to be limited to those embodiments.

Compositions of monomer constituting ultrafine-grain emulsion according to the present invention which are used in the following embodiments, as well as their average particle diameters are summarized in table 1 that follows:

Table 1

| SUPERFINE-GRAIN EMULSION NO. | CONSTITUTIVE MONOMAR COMPOSITION (weight ratio) | AVERAGE PARTICLE DIAMETER (Å) |
|---------------------------------|--|----------------------------------|
| No. 1 | i-BMA/MMA/AA=50/40/10 | 100 |
| No. 2 | 2-EMA/MMA/MAA=45/45/10 | 200 |
| No. 3 | St/BA/AA=40/48/12 | 150 |

Note)

i-BMA: isobutyl methacrylate

MMA: methyl methacrylate

2-EHA: 2-ethylhexyl acrylate

St: styrene

BA: butyl acrylate

AA: acrylic acid

MAA: methacrylic acid

(3) Ink jetting stability

After filling a printer cartridge with ink and then, having left it for three months as it was, re-printing was tried to check to see if it could print satisfactorily.

Evaluation criteria O : Printing can be carried out perfectly.

X : A nozzle clog is observed, disabling printing.

Examples 2 through 5 and Comparative Examples 1 through 5

As is the case with Example 1, the following ink compositions were prepared and evaluated in the same manner.

The result is shown in table 2.

(Example 2)

| | |
|--------------------------------|-----------|
| C.I. direct black 19 | 2 wt% |
| Glycerin | 5 |
| Ethylene glycol | 15 |
| Ultrafine-grain emulsion No. 2 | 10 |
| Water | remainder |
| Total | 100 |

(Example 3)

| | |
|--------------------------------|-----------|
| C.I. direct black 19 | 2 wt% |
| Glycerin | 5 |
| Ethylene glycol | 15 |
| Ultrafine-grain emulsion No. 3 | 10 |
| Water | remainder |
| Total | 100 |

(Example 4)

| | |
|--------------------------------|-----------|
| C.I. hood black 2 | 2 wt% |
| Glycerin | 5 |
| Ethylene glycol | 15 |
| Ultrafine-grain emulsion No. 1 | 10 |
| Water | remainder |
| Total | 100 |

(Example 5)

| | |
|--------------------------------|-----------|
| C.I. acid red 92 | 2 wt% |
| Glycerin | 5 |
| Ethylene glycol | 15 |
| Ultrafine-grain emulsion No. 1 | 10 |
| Water | remainder |
| Total | 100 |

(Comparative Example 1)

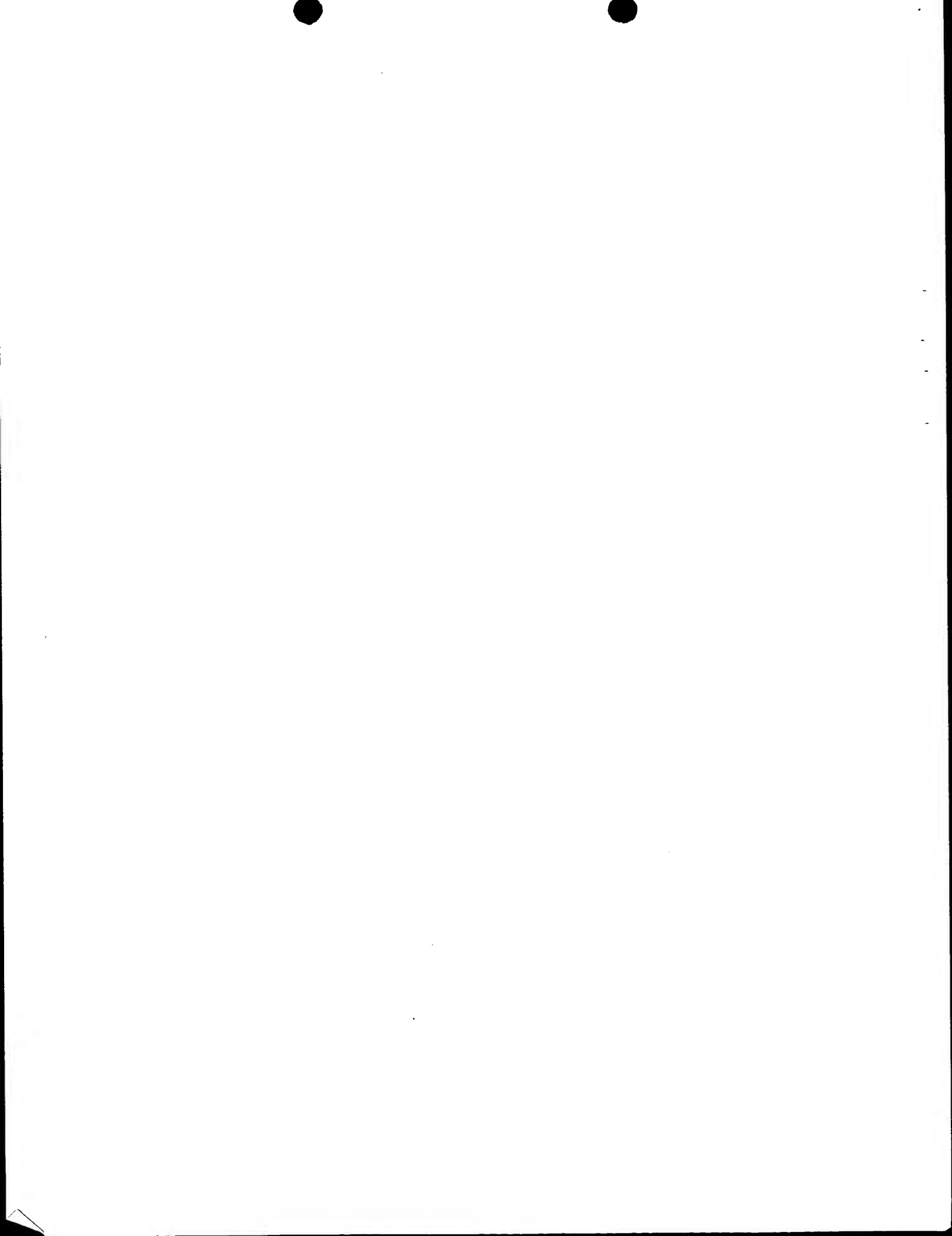
| | |
|----------------------|-----------|
| C.I. direct black 19 | 2 wt% |
| Glycerin | 5 |
| Ethylene glycol | 25 |
| Water | remainder |
| Total | 100 |

(Comparative Example 2)

| | |
|----------------------|-----------|
| C.I. direct black 19 | 2 wt% |
| Glycerin | 10 |
| Ethylene glycol | 20 |
| Water | remainder |
| Total | 100 |

(Comparative Example 3)

| | |
|------------------------|-----------|
| C.I. direct black 19 | 2 wt% |
| Glycerin | 5 |
| Ethylene glycol | 15 |
| N-methyl-2-pyrrolidone | 10 |
| Water | remainder |
| Total | 100 |



(Comparative Example 4)

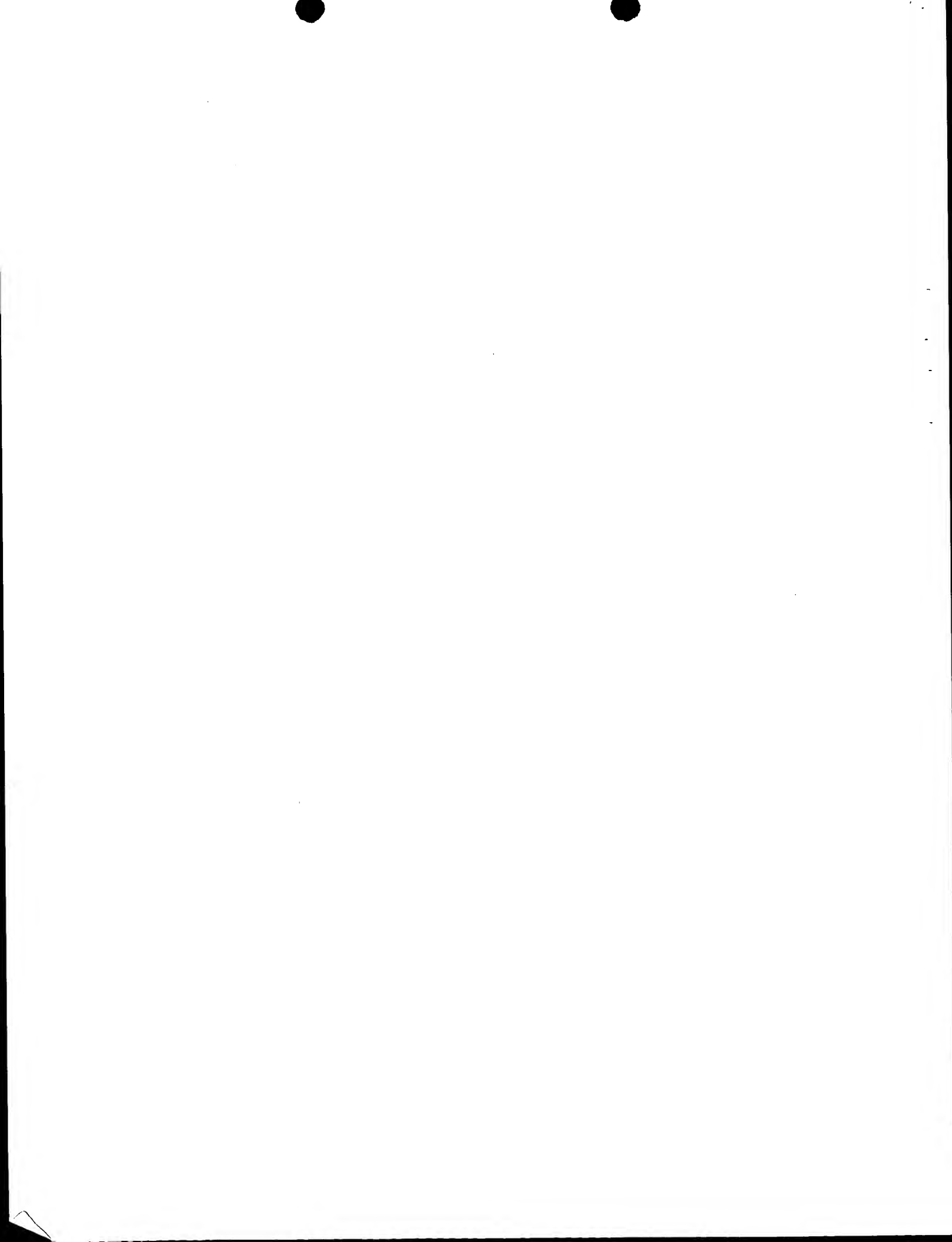
| | |
|-------------------|-----------|
| C.I. hood black 2 | 2 wt% |
| Glycerin | 15 |
| Ethylene glycol | 15 |
| Water | remainder |
| Total | 100 |

(Comparative Example 5)

| | |
|------------------|-----------|
| C.I. acid red 92 | 2 wt% |
| Glycerin | 5 |
| Ethylene glycol | 25 |
| Water | remainder |
| Total | 100 |

Table 2

| | | Drying Speed | Clarity / Sharpness | Ink jetting stability |
|---------------------|---|--------------|---------------------|-----------------------|
| Examples | 1 | ○ | ○ | ○ |
| | 2 | ○ | ○ | ○ |
| | 3 | ○ | ○ | ○ |
| | 4 | ○ | ○ | ○ |
| | 5 | ○ | ○ | ○ |
| Comparative Example | 1 | × | × | × |
| | 2 | × | × | × |
| | 3 | × | × | ○ |
| | 4 | × | ○ | × |
| | 5 | × | × | × |



⑫ 公開特許公報(A) 平3-79678

⑤ Int.Cl.³

C 09 D 11/00
11/10

識別記号

P S Z
P T K

庁内整理番号

7038-4J
7038-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)4月 日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録用水性インク組成物

⑮ 特 願 平1-215739

⑯ 出 願 平1(1989)8月22日

⑰ 発 明 者 村 井 修 大阪府泉南郡岬町淡輪3631-20

⑱ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑲ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録用水性インク組成物

2. 特許請求の範囲

1. 平均粒子径50～300 オングストロームの超微粒子のエマルジョンを含有することを特徴とするインクジェット記録用水性インク組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はインクジェット記録用水性インク組成物に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

インクジェット記録用水性インクにおいては、ノズルにおける目詰まり、にじみ等の問題があった。従来、それらの問題点を解決する試みとして、特定の水溶性溶剤、界面活性剤の使用が提案されてきた(特開昭55-16042号、特開昭55-29546号、特開昭57-137370号各公報)。即ち、インクジェット記録用水性インクは、染

料、高沸点水溶性溶剤(湿潤剤)、及び水を主成分としており、水溶性溶剤を種々工夫することで染料の乾燥固化に伴う目詰まりが防止された。しかし、高沸点の水溶性溶剤の含有量を増すと、印字後のインク乾燥速度が遅くなり実用的でない。これらの欠点を改良するため、種々の界面活性剤を併用する試みが検討されたが今度は染料が紙内部に浸透しすぎ、にじみやぼけを生じるという欠点があった。

本発明は、速乾性、印字品位(にじみ、輪郭のシャープさ、鮮明性、耐久性)、ノズル吐出安定、そして優れた性能を発揮するインクジェット記録用水性インク組成物の提供を目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、平均粒子径50～300 オングストロームの超微粒子のエマルジョンを含有することを特徴とするインクジェット記録用水性

インク組成物に係わるものである。

本発明における超微粒子のエマルジョンはポリビニル系エマルジョン、ポリウレタン系エマルジョン、ポリエステル系エマルジョン等、いずれであっても良いが、中でもポリビニル系エマルジョンの製造が容易である。このポリビニル系エマルジョンは乳化重合法を始めとする公知のいずれの重合法を用いたものでも良いが、インクの耐水性等の面から特に特開昭62-241901号公報に示される転相法を用いて製造するのが好ましい。

ここで転相法とは、塩生成基又はポリアルキレンオキシサイド基を有する重合可能な二重結合を有する単量体0.5～60重量%と、それと共重合し得る重合可能な二重結合を有する単量体99.5～40重量%とを、アルコール系及び／又はケトン系溶剤中で溶液重合を行い均質な共重合体を得、次にこの共重合体に、必要に応じて中和剤を加え塩生成基をイオン化し、続いて水を加えた後アルコール系及び／又はケトン系溶剤を留去

し水相へ転相する方法のことをいう。

この様にして得られた平均粒子径50～300 オングストロームの超微粒子のエマルジョンは透明乃至半透明のコロイド分散体で、レーザー光照射でチンダル現象が認められる。超微粒子の平均粒子径が50オングストローム未満のエマルジョンは、親水基を多量に含有しており耐水性が劣る。また超微粒子の平均粒子径が300 オングストロームを超えるエマルジョンは造膜性が低下するため耐久性に問題が生じる。

このような本発明に用いられる超微粒子のエマルジョンの固形分濃度は20～30重量%が好ましい。また本発明の水性インク組成物中の超微粒子エマルジョンの含有量は5～20重量%（固形分）が好ましい。

このような平均粒子径50～300 オングストロームの超微粒子のエマルジョンの添加により従来の界面活性剤の添加を省くことができ、インクのにじみを改良することができるとともにその造膜性により耐久性、接着性が改善される。

本発明のインク組成物に使用できる染料としては、特に限定されるわけではなく従来から知られている染料である酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料が用いられる。具体的には以下の染料が好ましい例として挙げられる。

C.I.ダイレクトブラック19、22、32、38、51、56、71、74、75、77、154

C.I.ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、71、76、78、86、87、90、98、163、165、202

C.I.ダイレクトレッド1、4、9、13、17、20、28、31、39、80、81、83、89、225、227

C.I.ダイレクトオレンジ26、29、62、102

C.I.ダイレクトイエロー1、12、24、26、33

C.I.アシッドレッド1、8、13、14、18、26、27、35、37、42、52、82、85、87、89、92、97、106、111、114、115、134、186、249、254、289

C.I.アシッドブルー9、29、45、80、92、249

C.I.アシッドブラック1、2、7、24、26、94

C.I.アシッドイエロー17、23、38、42、44、79、142

C.I.フードブラック2

C.I.フードイエロー3、4

C.I.フードレッド7、9、14

C.I.フードブルー1、2

これらの染料はインク中に1.0～10重量%添加されるのが好ましい。

本発明に使用できる媒体としては、特に限定されるわけではないが、水の他に、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、0、400、600、1500、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコー

ルジエチルエーテル等が挙げられる。これら水性媒体は、1種又は2種以上がインク中に総量として10～99重量%添加される。

本発明には以上の化合物の他に、必要に応じて界面活性剤、pH調整剤、防腐防霉剤、防錆剤、キレート剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤などを添加できる。

(実施例)

本発明を、以下の実施例で詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

尚、以下の実施例で用いた本発明に係わる超微粒子のエマルジョンの構成モノマー組成及び平均粒子径をまとめて次の表1に示す。

表 1

| 超微粒子のエマルジョンNo | 構成モノマー組成 (重量比) | 平均粒子径 (μ) |
|---------------|------------------------|--------------------|
| No 1 | i-BMA/MMA/AA-50/40/10 | 100 |
| No 2 | 2-EHA/MMA/MMA-45/45/10 | 200 |
| No 3 | St/BA/AA-40/48/12 | 150 |

ある。

得られたインクを用いて市販のインクジェットプリンターにて印字を行い以下の評価を行った。評価用の紙は、サイズ度17秒のPPC用紙、サイズ度16秒のストックフォーム紙を用いた。

結果を表2に示す。

(1) 乾燥速度

印字し、5秒後印字部を指でこすりインクのずれの有無を確認した。

評価基準 ○：2種の紙とも全くズレが認められない。

×：2種の紙のいずれかにわずかもズレが認められる。

(2) 鮮明性

印字し、画像のにじみ、濃度ムラを目視で評価した。

評価基準 ○：2種の紙とも全くにじみ、濃度ムラが認められない。

×：2種の紙のいずれかにわずかににじみ、濃度ムラが認め

注)

i-BMA：イソブチルメタクリレート

MMA：メチルメタクリレート

2-EHA：2-エチルヘキシルアクリレート

St：スチレン

BA：ブチルアクリレート

AA：アクリル酸

MMA：メタクリル酸

No 1～3 はいずれも転相法により製造し、中和剤としてトリエチルアミンを使用した。

実施例1

| | |
|-----------------|------|
| C.I.ダイレクトブラック19 | 2wt% |
| グリセリン | 5 |
| エチレングリコール | 15 |
| 超微粒子のエマルジョンNo 1 | 10 |
| 水 | 残量 |
| 合計 | 100 |

上記組成の配合物を加熱混合攪拌し充分溶解した後、1 μ のフィルターで濾過しインクを調整した。尚、エマルジョンの配合量は固形分で

られる。

(3) 噴射安定性

インクをプリンターに充填したまま3ヶ月放置後、再印字して順調に印字できるか否かを評価した。

評価基準 ○：順調に印字できた。

×：ノズルに詰まりがみられ印字不可能だった。

実施例2～5及び比較例1～5

実施例1と同様に下記組成のインク組成物を調整し、同様に評価した。

結果を表2に示す。

(実施例2)

| | |
|-----------------|------|
| C.I.ダイレクトブラック19 | 2wt% |
| グリセリン | 5 |
| エチレングリコール | 15 |
| 超微粒子のエマルジョンNo 2 | 10 |
| 水 | 残量 |
| 合計 | 100 |

(実施例3)

| | |
|-----------------|------|
| C.I.ダイレクトブラック19 | 2wt% |
| グリセリン | 5 |
| エチレングリコール | 15 |
| 超微粒子のエマルジョンNo.3 | 10 |
| 水 | 残 量 |
| 合 計 | 100 |

(実施例4)

| | |
|-----------------|------|
| C.I.フードブラック2 | 2wt% |
| グリセリン | 5 |
| エチレングリコール | 15 |
| 超微粒子のエマルジョンNo.1 | 10 |
| 水 | 残 量 |
| 合 計 | 100 |

(実施例5)

| | |
|-----------------|------|
| C.I.アシッドレッド92 | 2wt% |
| グリセリン | 5 |
| エチレングリコール | 15 |
| 超微粒子のエマルジョンNo.1 | 10 |
| 水 | 残 量 |
| 合 計 | 100 |

(比較例4)

| | |
|--------------|------|
| C.I.フードブラック2 | 2wt% |
| グリセリン | 15 |
| エチレングリコール | 15 |
| 水 | 残 量 |
| 合 計 | 100 |

(比較例5)

| | |
|---------------|------|
| C.I.アシッドレッド92 | 2wt% |
| グリセリン | 5 |
| エチレングリコール | 25 |
| 水 | 残 量 |
| 合 計 | 100 |

(比較例1)

| | |
|-----------------|------|
| C.I.ダイレクトブラック19 | 2wt% |
| グリセリン | 5 |
| エチレングリコール | 25 |
| 水 | 残 量 |
| 合 計 | 100 |

(比較例2)

| | |
|-----------------|------|
| C.I.ダイレクトブラック19 | 2wt% |
| グリセリン | 10 |
| エチレングリコール | 20 |
| 水 | 残 量 |
| 合 計 | 100 |

(比較例3)

| | |
|-----------------|------|
| C.I.ダイレクトブラック19 | 2wt% |
| グリセリン | 5 |
| エチレングリコール | 15 |
| N-メチル-2-ピロリドン | 10 |
| 水 | 残 量 |
| 合 計 | 100 |

表 2

| | | 乾燥速度 | 鮮明性 | 噴射安定性 |
|-----|---|------|-----|-------|
| 実施例 | 1 | ○ | ○ | ○ |
| | 2 | ○ | ○ | ○ |
| | 3 | ○ | ○ | ○ |
| | 4 | ○ | ○ | ○ |
| | 5 | ○ | ○ | ○ |
| 比較例 | 1 | × | × | × |
| | 2 | × | × | × |
| | 3 | × | × | ○ |
| | 4 | × | ○ | × |
| | 5 | × | × | × |

出願人代理人 古 谷 肇